

### **English Abstract of DE10057554**

The invention relates to a solidifying agent and/or stabilizer for organic material, comprising a silylated derivative, dissolved in an unpolar solvent, of a compound that contains hydroxyl, carboxyl or amino groups. The invention further relates to a method for solidifying and/or stabilizing organic material, wherein said solidifying agent is used. The solidifying agent is inter alia used to preserve and restore paper, wood, textiles, paints and inks.



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 57 554 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**D 06 M 15/03**

②① Aktenzeichen: 100 57 554.4  
②② Anmeldetag: 21. 11. 2000  
④③ Offenlegungstag: 6. 6. 2002

**DE 100 57 554 A 1**

⑦① Anmelder:  
ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH, 04329  
Leipzig, DE

⑦④ Vertreter:  
Hansmann & Vogeser, 81369 München

⑦② Erfinder:  
Anders, Manfred, Dr., 04229 Leipzig, DE; Bredereck,  
Karl, Prof. Dr., 70192 Stuttgart, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Festigungs- und/oder Stabilisierungsmittel

⑤⑦ Beschrieben wird ein Festigungs- und/oder Stabilisierungsmittel für organisches Material, das ein silyliertes Derivat einer Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen enthaltenden Verbindung in einem unpolaren Lösungsmittel enthält, sowie ein Verfahren zur Festigung und/oder Stabilisierung von organischem Material, in dem dieses Festigungsmittel Einsatz findet. Das Festigungsmittel kann u. a. zur Konservierung und Restaurierung von Papier, Holz, Textilien, Farben und Tinten eingesetzt werden.

**DE 100 57 554 A 1**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Festigungsmittel und/oder Stabilisierungsmittel für organisches Material, ein Verfahren zur Festigung/Stabilisierung von organischem Material sowie die Verwendung der Festigungs- bzw. Stabilisierungsmittel.

**[0002]** Alle aus organischen Materialien bestehenden Produkte aus Papier, Holz, Textilien oder dergleichen unterliegen einer mehr oder minder starken Alterung bzw. Zersetzung. Dabei wird z. B. Papier hauptsächlich durch Säuren, aber auch durch Oxidationsprozesse oder durch den Einfluß von Mikroorganismen zerstört. Trotz erheblicher Fortschritte in den vergangenen Jahren sind jedoch Hauptprobleme, wie die Papierfestigung aus nicht wässrigen Medien, bei der Konservierung und Restaurierung von Büchern und Dokumenten im wesentlichen ungelöst.

**[0003]** Die Festigung oder Stabilisierung von alten, brüchigen, organischen Materialien, insbesondere Papieren, ist eines der zentralen Probleme bei der Konservierung und Restaurierung dieser Materialien. Während für die Entsäuerung von Papier erfolgreich neue Möglichkeiten bis hin zum Massenentsäuerungsverfahren entwickelt wurden, gibt es im Bereich der Festigung keine zufriedenstellende Verfahren, die eine Papierverfestigung, insbesondere ganzer Buchblöcke, erlauben und möglichst gleichzeitig auch der Entsäuerung des Papiers dienen.

**[0004]** Es ist bekannt, daß stark geschädigte Papiere durch das Papierspaltverfahren wieder gefestigt werden können. Bei diesem Verfahren wird das Papier gespalten und zusammen mit einer dünnen Zwischenlage und einem speziellen Klebstoff, der Celluloseether und ein Entsäuerungsmittel enthält, wieder verklebt. Diese sehr effektive Festigungsmethode ist jedoch mit einem sehr hohen, handwerklichen Aufwand verbunden und somit kostenintensiv. Zwar ist es durch eine maschinelle Papierspaltung möglich, die Kosten zu verringern; jedoch ist auch bei diesem Verfahren ein erheblicher Aufwand erforderlich, da ein Buch in die einzelnen Seiten zerlegt werden muß, bevor die einzelnen Papiere gespalten werden können, da nur eine Spaltung einzelner Seiten möglich ist.

**[0005]** Bekannt ist auch die Verfestigung von brüchigem Papier, indem man das Papier mit Acrylsäurederivaten trinkt und durch Bestrahlung mit Gammastrahlen zur Polymerisation bringt. Durch Zugabe von amins substituiertem Acrylmethacrylat kann dabei das Papier auch in einem begrenzten Rahmen entsäuert werden. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch dabei die weitere Schädigung des ohnehin schon brüchigen Papiers durch die Gammabestrahlung, das Ausbluten von Farben und Tinten durch die Tränkung mit Acrylsäurederivaten sowie die Geruchsbelästigung der im Papier verbleibenden Rückstandsmonomere oder -oligomere, die überdies gesundheitsschädlich sind.

**[0006]** Auch durch Laminieren wird Papier stabilisiert, wobei durch Schmelzen oder Kleben eine dünne Polymerfolie einseitig oder beidseitig auf das Papier aufgebracht wird. Der Nachteil dieses Einzelblattverfahrens ist die zunehmende Papierdicke, so daß nach Behandlung und Verfestigung der für das Buch vorgesehene Einband nicht mehr paßt. Als weiterer Nebeneffekt wird der Griff und das Aussehen des Papiers wesentlich verändert, und die Beständigkeit der verwendeten Polymere ist nicht gesichert. Überdies ist keine gleichzeitige Entsäuerung oder eine Massenbehandlung möglich.

**[0007]** Beim Parylen-Verfahren wird die Papierfestigung aus der Gasphase ohne Lösungsmittel durchgeführt. Dieses von der Union Carbide Corporation entwickelte Verfahren wird hauptsächlich in der Elektronikindustrie verwendet. Bei diesem bekannten Verfahren wird zunächst das stabile Parylen-Dimer bei 150°C unter Vakuum verdampft und dann bei 650 bis 690°C in die reaktiven Monomere gespalten. Das reaktive Gas wird anschließend auf oder über das zu behandelnde Objekt geleitet, auf dem und in dem es dann polymerisiert. Das Polymer dringt in das Papier bis in die Poren ein und bildet ein stabilisierendes Netzwerk um die Papierfasern. Durch den hohen Vernetzungsgrad des Polymers ist es in keinem Lösungsmittel löslich. Deshalb ist die Behandlung irreversibel, d. h., das Polymer kann nicht mehr entfernt werden. Außerdem ist mit diesem Verfahren die gleichzeitige Entsäuerung nicht möglich.

**[0008]** Eine Festigkeitssteigerung eines Papiers bis zu 100% ist überdies durch das Battelle-Institut mit Hexamethyldiisocyanat als Festigungsmittel erreicht worden. Isocyanate sind jedoch mit keinem bekannten, löslichen Entsäuerungsmittel verträglich und bilden, direkt auf das Papier aufgetragen, vernetzte Polyharnstoffe, wobei ein weiterer Nachteil die Härtezunahme des Papiers ist.

**[0009]** Die klassische, konservatorische Methode zur Stabilisierung von gealtertem Papier ist das Nachleimen. Dabei werden Lösungen verschiedenster, wasserlöslicher Polymere, insbesondere Cellulose- oder Stärkeether, Gelatine, aber auch Polyvinylalkohole oder Polyacrylate, auf das Papier aufgetragen. Methylcellulose hat sich bei der wäßrigen Behandlung am besten bewährt, während bei der Behandlung mit Alkohol als Lösungsmittel Hydroxypropylcellulose eingesetzt wird.

**[0010]** Wie die Methylcellulose sind auch nahezu alle weiteren, in der Papierrestaurierung zum Nachleimen verwendeten Polymere ausschließlich in Wasser löslich, ausgenommen alkohollösliche, hochsubstituierte Hydroxypropylcellulose, Ethylcellulose und Methylcellulose. Ein bei dem Nachleimen entstehendes Problem ist somit die Tatsache, daß empfindliche Papiere, die wasser- oder alkohollösliche Tinten oder Farben enthalten, nicht nachgeleimt werden können.

**[0011]** Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Festigungsmittel und/oder Stabilisierungsmittel, ein Verfahren zur Festigung und/oder Stabilisierung von organischem Material in der Masse sowie die Verwendung dieses Festigungsmittels zur Konservierung und Restaurierung von organischem Material bereitzustellen, bei dem der weitere Zerfall des organischen Materials verhindert und die erneute Stabilisierung durch Entsäuerung und Festigung in einem Schritt erfolgen kann sowie die Stabilisierung geschädigter Objekte zu gebrauchsfähigem Material erreicht wird.

**[0012]** Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Ansprüche 1, 7, 8 und 10 gelöst. Bevorzugte Weiterentwicklungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

**[0013]** Gemäß der Erfindung wird ein Festigungsmittel für organisches Material bereitgestellt, das ein silyliertes Derivat einer Hydroxyl- und/oder Carboxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindung in einem unpolaren Lösungsmittel enthält. Mit diesem erfindungsgemäßen Einsatz ist es möglich, die bisher nur wasserlöslichen Nachleimungsmittel durch eine vorübergehende (intermediäre), chemische Modifizierung in unpolaren Lösungsmitteln löslich zu machen. Durch die temporäre Maskierung der polaren Hydroxyl-, Carboxyl- und Aminogruppen mit unpolaren Substituenten, die sich wieder leicht abspalten lassen, kann die Polarität der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen herabgesetzt und zusätzlich eine Verträglichkeit mit dem Entsäuerungsmittel erreicht werden.

[0014] Das erfindungsgemäße Mittel wirkt dabei gegenüber hydrolyseempfindlichen Entsäuerungsmitteln als Schutzkolloid und verzögert somit die Reaktion dieses Entsäuerungsmittels mit Wasser. Damit wird die gleichmäßige Verteilung des Entsäuerungsmittels mit Papier gefördert, wobei auch die Vortrocknung des Papiers vor der Entsäuerung nicht mehr so extrem zu sein braucht.

[0015] Durch den Silylierungsgrad der verschiedenen Polyhydroxyverbindungen kann die Löslichkeit gezielt gesteuert werden, wobei im Prinzip Lösungsmittel verschiedenster Polarität universell verwendet werden können. Je höher der Silylierungsgrad, desto unpolarer muß das Lösungsmittel sein. So sind die erfindungsgemäß eingesetzten, modifizierten Polyhydroxyverbindungen in der Regel an fast alle Lösungsmittel anpaßbar, bis hin zu überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel.

[0016] Die Kombinationen aus silylierten Celluloseethern mit METE zeigen einen erstaunlichen, weiteren Effekt. Die starke Wechselwirkung zwischen den mehrwertigen Kationen des Entsäuerungsmittels und dem Nachleimungsmittel wirkt sich auch positiv auf die Verteilung des Entsäuerungsmittels auf dem Papier aus. Die silylierten Verbindungen wirken auf das METE wie ein Schutzkolloid, denn die Behandlungslösung läßt sich leicht auf das nicht vorgetrocknete Papier aufbringen, ohne daß es zu einer sofortigen Hydrolyse kommt. Die hydrophoben, silylierten Cellulosemittel umhüllen das Entsäuerungsmittel, wodurch es gegen die Feuchtigkeit geschützt und die Hydrolyse verzögert wird. Überdies bilden die silylierten Polyhydroxyverbindungen, insbesondere die silylierten Celluloseether, mit dem METE einen durchsichtigen Film, wodurch auch die Bildung grober Kristallite aus dem Entsäuerungsmittel verhindert wird.

[0017] Während das nicht vorgetrocknete, nur mit METE entsäuerte Papier völlig mit feinen Kristalliten des hydrolysierten Entsäuerungsmittels belegt ist, sind bei mit einer Kombination aus silylierten Polyhydroxyverbindungen und METE behandeltem Papier keine kristallinen Ablagerungen vom Entsäuerungsmittel zu erkennen.

[0018] Aufgrund dessen ist auch bei der Massenentsäuerung mit einem Zusatz solcher Mittel eine Verringerung der Vortrocknung möglich, wodurch nicht nur Zeit gespart wird, sondern auch positive Auswirkungen auf das Papier eintreten, da eine weniger extreme Trocknung auch zu einer geringeren Verhornung führt.

[0019] Für die ohne Vortrocknung durchgeführte Einzelblattbehandlung eröffnen sich darüber hinaus völlig neue Möglichkeiten, da es nun auch möglich ist, z. B. mit METE aus unpolaren Lösungsmitteln Materialien direkt zu entsäuern.

[0020] Als für die Erfindung geeignete Silylierungsmittel haben sich Organosilylverbindungen gezeigt, wobei die Maskierung der Hydroxylgruppen in der Regel zu Trialkylsilylethern, meist Trimethylsilylethern, eine geeignete Methode darstellt. Als Silylierungsmittel können unter anderen Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisilazan verwendet werden, wobei Trialkylsilylgruppen bevorzugt sind.

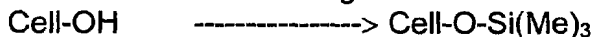
[0021] Für die Zwecke der Erfindung haben sich als Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen enthaltende Verbindungen Polysaccharide, Kohlenhydrate und ihre Derivate, wie Alkylglycoside (z. B. Butylglucosid, Octylglucosid) und Alkylpolyglycoside, Cellulose und Cellulosederivate (z. B. Celluloseether), Stärke und Stärkederivate (z. B. Stärkeether), Hemicellulose und Hemicellulosederivate, Galactomannane und Galactomannanderivate, Guar und Guarderivate, Chitin und Chitinderivate, Chitosan und Chitosanderivate, Dextrane und Dextranderivate, Dextrine und Dextrinderivate, Xanthane und Xanthanderivate, Polyvinylalkohol und Polyvinylalkoholderivate, teilhydrolysiertes Polyvinylacetat, Gelatine und Gelatinderivate oder Polyethylenamine und deren Derivate als erfolgsversprechend gezeigt. Die Umwandlung z. B. der Cellulose oder des Cellulosederivats in das entsprechend silylierte Cellulosederivat macht die entstehende Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

[0022] Als unpolare Lösungsmittel haben sich insbesondere organische Lösungsmittel, wie Alkane, Alkene oder Hexamethyldisiloxan (HMDO), überkritisches Kohlendioxid oder auch halogenierte Kohlenwasserstoffe als geeignet gezeigt, wobei sich die persilylierten oder auch nahezu persilylierten Hydroxyl- oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, z. B. Polysaccharide oder dergleichen, gut lösen und diese als Lösung auch mit den in der Massenentsäuerung eingesetzten Entsäuerungsmitteln verträglich sind.

[0023] Durch die Blockierung der Hydroxylgruppen sind überdies die silylierten Verbindungen verträglich mit den hydrolyseempfindlichen Entsäuerungsmitteln, wie Magnesiumalkoholaten, Titan-/Magnesiumalkoholaten oder dergleichen, die in den verschiedenen Massenentsäuerungsverfahren verwendet werden.

[0024] Durch diese Derivatisierung eröffnet sich für die Papierbehandlung aus unpolaren Lösungsmitteln ein weites Spektrum. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Festigungsmittels können dabei alle gängigen, in der Papierrestauration bereits verwendeten Nachleimungsmittel modifiziert und in unpolaren Lösungsmitteln gemäß der nachfolgenden Formel löslich gemacht werden:

### Maskierung



[0025] Als Festigungsmittel können so die herkömmlichen Nachleimungsmittel, die bisher in der wäßrigen Nachleimung erfolgreich eingesetzt werden, nach einer intermediären Derivatisierung in ein entsprechendes Organosilylderivat verwendet werden. Damit können bereits existierende Erfahrungen über die Verträglichkeit dieser Substanzen mit dem Papier und deren Alterungsverhalten übernommen werden. Diese Substanzen entsprechen damit auch den hohen, restauratorischen Anforderungen.

[0026] Mit dieser Methode lassen sich auch neue Additive in das Chemikaliensystem der Massenentsäuerung integrieren, die bisher auf Grund ihres polaren Charakter nicht einsetzbar waren. Über eine intermediäre Silylierung der polaren Hydroxyl-, Amin- oder Carboxylfunktionen können auch hier diese Gruppen maskiert werden. Auf diese Art und Weise lassen sich silylierte Antioxidationsmittel, Komplexbildner (Metallionendesaktivatoren), Radikalfänger, Lichtschutzmittel (UV-Stabilisatoren), Peroxidzer-setzer, Antiozonantien oder Pestizide insbesondere Fungizide, Bakterizide oder Insektizide, in das Chemikaliensystem der Massenentsäuerung einbauen.

[0027] Kommen diese Substanzen nach der Behandlung mit Feuchtigkeit bzw. Wasser, auch aus der Luft, in Berührung, so wird langsam die durch die chemische Modifizierung eingeführte Silylgruppe wieder abgespalten und entweicht als leicht flüchtige Substanz. Werden z. B. Trimethylsilylether der entsprechenden Hydroxylverbindung verwendet, bil-

det sich als flüchtige Abgangssubstanz letztendlich Hexamethyldisiloxan (HMDO), das im Entsäuerungsprozeß als Lösungsmittel verwendet werden kann.



HMDO.

[0028] Die Hydrolyse der instabilen (Cellulose-)Silylether wird durch Säuren, aber auch durch Basen katalysiert. Persilylierte Polysaccharidderivate sind durch ihren hydrophoben Charakter relativ stabil und hydrolysieren nur sehr langsam. Durch die voluminösen Trimethylsilylgruppen kann Wasser nur schwer das Ether-Sauerstoff-Atom erreichen (sterische Hinderung). Hingegen hydrolysieren Cellulosen mit einem mittleren Substitutionsgrad (MS) von 1,5 oder weniger sehr schnell, da bei ihnen diese sterische Hinderung nicht vorliegt. Hier ist keine Katalyse notwendig, da innerhalb von einigen Stunden diese Verbindungen schon durch die Luftfeuchtigkeit hydrolysieren. So beobachtet man an persilylierten Cellulosen nur eine sehr langsame Hydrolyse, die sich mit steigendem Hydrolysegrad immer weiter beschleunigt.

[0029] Über den Substitutionsgrad (Grad der Silylierung) ist es möglich, einerseits die Löslichkeit von (Polyhydroxy-)Verbindungen, insbesondere Polysacchariden, von polar (Wasser) bis unpolar (Petrolether) zu variieren und andererseits die Hydrolyseempfindlichkeit gezielt zu steuern.

[0030] Bei der Entsäuerung und Festigung mittels des erfindungsgemäßen Festigungsmittels zur Festigung durch Nachleimung mit silylierten Celluloseethern aus unpolaren Lösungsmitteln verbleiben nach der Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit letztendlich nur noch die jetzt wieder unmodifizierten Substanzen auf dem Papier zusammen mit der Entsäuerungssubstanz. Dies gilt auch für alle weiteren, silylierten Additive.

[0031] Zur Festigung von Papier in der Massenentsäuerung haben sich besonders persilylierte, niedermolekulare Methylcellulosen in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-%, in der Behandlungslösung als geeignet erwiesen. Bei spröden, verhornten Papieren kann durch Zugabe von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-%, persilyliertem Butylglukosid eine positive Wirkung auf die Flexibilität erreicht werden.

[0032] Je nach Ziel der Behandlung kann noch durch Zugabe von Antioxidationsmitteln die Beständigkeit des Papiers gegenüber oxidativen Abbauprozessen verbessert werden.

[0033] Auf diese Weise können – über eine vorübergehende, chemische Modifizierung – die aus der wäßrigen Behandlung bekannten Substanzen auch aus unpolaren Lösungsmitteln verwendet werden, wobei durch die Verträglichkeit mit hydrolyse-empfindlichen Entsäuerungsmitteln eine gleichzeitige Entsäuerung des zu behandelnden, organischen Materials möglich ist.

[0034] Mit dem erfindungsgemäßen Mittel ist eine Konservierung und Restaurierung von Papieren, Holz, Textilien, Farben und Tinten sowie eine Fixierung von löslichen Tinten vor einer wäßrigen Behandlung möglich.

[0035] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele näher erläutert:

[0036] Die Papierblätter wurden in den nachfolgenden Beispielen 1 und 2 ohne Vortrocknung direkt mit dem Festigungsmittel und Entsäuerungsmittel beidseitig bestrichen. Der Additivzusatz in der Festigungsmittellösung ist in allen Versuchen, wenn keine zusätzlichen Angaben gemacht werden, 2 Gew.-%. Als Papier wurde natürlich gealtertes, sauer gebleichtes Holzschliffpapier von 1961 eingesetzt.

[0037] Die Ergebnisse der Papierfestigkeiten wurden durch Reißdehnungsprüfung in Laufrichtung der Papiere als Arbeitsaufnahme [ $\text{J/m}^2$ ] ermittelt. Die Proben wurden sowohl direkt nach der Behandlung als auch nach einer fünfwöchigen (35 Tage), künstlichen Alterung bei 80°C, 65% relativer Luftfeuchtigkeit, in ihrer mechanischen Festigkeit geprüft.

[0038] Im folgenden steht die Abkürzung "-Si" für die silylierten Derivate der entsprechenden Verbindung.

#### Beispiel 1

Entsäuerung und Festigung mit Magnesiummonobutyltriglykolethercarbonat (Lithco; FMC) als Entsäuerungsmittel

[0039] Aus der Literatur ist es bekannt, daß der Monobutyltriglykolether als Magnesiumalkoholat (MG3) im Entsäuerungsmittel von Lithco (FMC) auf das Papier festigend wirken soll. Die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung jedoch zeigten, daß kein zusätzlicher Stabilisierungseffekt durch MG3 an natürlich gealtertem Holzschliffpapier (Bundeshaushaltsplan 1961) eintrat; im Gegenteil, direkt nach der Behandlung kam es zu einem geringen (leichten) Festigkeitsabfall.

[0040] In der nachfolgenden Tabelle sind die entsprechenden Versuche angegeben, wobei als FMC-Entsäuerungslösung 0,05 Mol MG3 pro Liter Petrolether verwendet wurden.

HPC = Hydroxypropylcellulose (MS ~ 5).

Tabelle 1

Additiv	künstl. Alterung: 0 Tage	künstl. Alterung: 35 Tage		
	[J/m <sup>2</sup> ]	[J/m <sup>2</sup> ]		
unbehandelte Probe	7026	3150	5	
nur entsäuert (0,05 m MG3)	5609	6270		
ents. + HPC - Si	6128	7392	10	
ents. + Cellulose - Si	6133	8039		
ents. + Cellulose - Si (4%)	7117	8313	15	
<p><b>[0041]</b> Die silylierten Cellulosederivate kompensieren einen Teil der entsäuerungsbedingten Festigkeitsverluste. Im Zuge der künstlichen Alterung spalten sich an den Celluloseethern die Silylgruppen ab, wobei die Moleküle polarer werden und somit auch stärkere Wechselwirkungen zu den Papierfasern ausbilden können. Als Folge davon steigt die Festigkeit des Papiers. So haben mit Festigungsmittel und Entsäuerungsmittel behandelte Papiere nach der künstlichen Alterung eine höhere Festigkeit als das unbehandelte Papier vor der künstlichen Alterung.</p>				20

Beispiel 2

Entsäuerung und Festigung mit Magnesium-Titan-Ethanolat (METE) in HMDO als Entsäuerungsmittel bei der Einzelblattbehandlung (ohne Vortrocknung)	25
<p><b>[0042]</b> Bei diesen Versuchen wurde als Entsäuerungslösung eine 0,05-molare Lösung von METE in HMDO verwendet. Dieses Entsäuerungsmittel hat sich in der Massenentsäuerung bereits seit mehreren Jahren bewährt.</p>	

Tabelle 2

Additiv	künstl. Alterung: 0 Tage	künstl. Alterung: 35 Tage	
	[J/m <sup>2</sup> ]	[J/m <sup>2</sup> ]	
unbehandelte Probe	7026	3150	35
nur entsäuert (0,05 m METE)	7545	4612	
ents. + Methylcellulose-Si (0,2%)	8343	6532	40
ents. + HPC - Si	8540	8903	
ents. + Methylcellulose-Si (1%) + Butyltriglykolether (1%)	10057	8604	45
<p><b>[0043]</b> Wie die vorstehende Tabelle 2 zeigt, führt der Einsatz von silylierten Celluloseethern zu einer deutlichen Verbesserung der Festigkeit.</p>			
<p><b>[0044]</b> Schon beim Auftragen der Lösungen auf die Papiere wird dabei die Wirkung dieser Additive als Schutzkolloid für das Entsäuerungsmittel deutlich. Ohne Additiv kommt es bei dieser Art der Anwendung zu einer sofortigen Hydrolyse des Entsäuerungsmittels auf der Papieroberfläche, wobei die Papiere dann von einer weißen, staubigen Schicht aus feinkristallinem, hydrolysiertem Entsäuerungsmittel bedeckt sind.</p>			
<p><b>[0045]</b> Durch das erfindungsgemäß eingesetzte Festigungsmittel, im vorliegenden Fall ein silylierter Celluloseether, wird die Hydrolyse des Entsäuerungsmittels deutlich verzögert. Die hydrophoben, silylierten Celluloseether ummanteln das Entsäuerungsmittel. Dadurch wird es gegen die Feuchtigkeit geschützt und die Hydrolyse verzögert. Die Behandlungslösung läßt sich leicht auf das (nicht vorgetrocknete) Papier aufbringen, ohne daß es zu einer sofortigen Hydrolyse kommt. Die silylierten Celluloseether bilden mit dem METE einen durchsichtigen Film. Dies zeigen auch die folgenden, rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Während das nur mit METE entsäuerte Papier völlig mit feinen Kristalliten des hydrolysierten Entsäuerungsmittels belegt ist (<b>Abb. 1</b>), sind bei dem Papier, das mit einer Kombination aus silyliertem Celluloseether und METE behandelt wurde, keine kristallinen Ablagerungen vom Entsäuerungsmittel zu erkennen (<b>Abb. 2</b>). Durch die Ausbildung eines Filmes und durch den Einsatz eines Entsäuerungsmittels entstehen keine staubigen Ablagerungen des hydrolysierten Entsäuerungsmittels auf dem Papier.</p>			
<p><b>[0046]</b> Auf diese Weise (vgl. Beispiele 1 und 2) können nun die sehr hydrolyseempfindlichen Entsäuerungsmittel der Massenentsäuerungsverfahren, auch ohne Vortrocknung des Papiers, direkt in der Einzelblattbehandlung eingesetzt werden.</p>			

## Beispiel 3

Entsäuerung und Festigung mit METE in HMDO als Entsäuerungsmittel in der Massenbehandlung

- 5 [0047] Für die Behandlung ganzer Buchblöcke wurde die gängige Massenentsäuerungsmethode der Deutschen Bucherei (Leipzig) in nahezu allen Arbeitsschritten übernommen. Der Behandlungslösung (METE in HMDO) wurden verschiedene, silylierte Additive zugegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Additiv	künstl. Alterung: 0 Tage	künstl. Alterung: 35 Tage
	[J/m <sup>2</sup> ]	[J/m <sup>2</sup> ]
unbehandelte Probe	7026	3150
nur entsäuert (METE)	7698	6899
ents. + Methylcellulose-Si (0,2%)	8799	7989
ents. + HPC - Si (1%)	8325	7566
ents. + Methylcellulose-Si (1%) + Butyltriglykoether (1%)	10927	9001

[0048] Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, führt das erfindungsgemäße Festigungsmittel für organisches Material zu einer deutlichen und dauerhaften Verbesserung der mechanischen Festigkeit des Papiers.

[0049] Durch die Schutzkolloidwirkung der silylierten Polyhydroxyverbindungen auf das hydrolyseempfindliche Entsäuerungsmittel kann die Hydrolyse der Entsäuerungsmittel so stark verzögert werden, daß eine so extreme Vortrocknung, wie sie heute üblich ist, in der Massenentsäuerung nicht mehr notwendig ist.

## Beispiel 4

Festigung von Holzgegenständen

[0050] Alte und zum Teil vermoderte Holzgegenstände, bei denen sich der Celluloseanteil bereits weitgehend zersetzt hat, werden mit einer in Pentan gelösten, persilylierten Trimethylsilyl-Cellulose (TMSC) behandelt. Nach dem Füllen der Hohlräume in dem Holzgegenstand mit dieser Lösung, z. B. durch eine Vakuumtränkung, verdunstet das leicht flüchtige Pentan.

[0051] TMSC hydrolysiert in ca. 6 Monaten bei Raumtemperatur zu reiner Cellulose. Die auf diese Weise gebildete Cellulose liegt wieder im Holzininneren vor, die somit als faserbildende, teilkristalline Substanz wieder zu einer beträchtlichen Stabilisierung des Holzes beiträgt.

## Beispiel 5

Fixierung von lösungsmittlempfindlichen Farben und Tinten vor einer wässrigen Behandlung

[0052] In Wasser leicht ausblutende Farben und Tinten, beispielsweise Stempelfarben, können vor einer wässrigen Behandlung mit hochsubstituierten Polysaccharidsilylethern fixiert werden. Dabei ist die Wirksamkeit am besten, wenn das zu behandelnde Papier an den entsprechenden Stellen beidseitig mit einer Lösung aus hochsubstituierten Polysaccharidsilylethern bestrichen wird. Das Papier wird an diesen Stellen so hydrophob, daß kein polares Lösungsmittel (Wasser) mehr die Farben und Tinten erreicht und somit ein Ausbluten unterbleibt. Auch hier kann gleichzeitig mit einem Entsäuerungsmittel, das ebenfalls in der Behandlungslösung gelöst ist, z. B. METE, das Papier an diesen Bereichen entsäuert werden.

[0053] Vorzugsweise wird, je nach Molekulargewicht/Viskosität des silylierten Celluloseethers eine 0,5 bis 5 Gew.-%ige Lösung mit Heptan oder Pentan als Lösungsmittel verwendet.

## Patentansprüche

1. Festigungs- und/oder Stabilisierungsmittel für organisches Material, enthaltend zumindest ein silyliertes Derivat von Hydroxyl- und/oder Carboxy- und/oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen in einem unpolaren Lösungsmittel.
2. Festigungs- und/oder Stabilisierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silylgruppen Organosilylverbindungen sind.
3. Festigungs- und/oder Stabilisierungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen enthaltenden Verbindungen Polysaccharide, Kohlenhydrate und ihre Derivate, Cellulose und Cellulosederivate, Stärke und Stärkederivate, Hemicellulose und Hemicellulosederivate, Galactomannane und Galactomannanderivate, Guar und Guarderivate, Chitin und Chitinderivate, Chitosan und Chitosanderivate

vate, Dextrane und Dextranderivate, Dextrine und Dextrinderivate, Xanthane und Xanthanderivate, Polyvinylalkohol und Polyvinylalkoholderivate, teilhydrolysiertes Polyvinylacetat, Gelatine und Gelatinderivate oder Polyethylenamine und deren Derivate sein können.

4. Festigungs- und/oder Stabilisierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das unpolare Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel ist. 5

5. Festigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Festigungsmittel Additive enthält.

6. Verfahren zur Festigung von organischem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde, organische Material in eine Lösung des Festigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 eingebracht wird.

7. Verfahren zur Stabilisierung von organischem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde, organische Material in eine Lösung eingebracht wird, die neben dem Entsäuerungsmittel weitere Additive zur Stabilisierung gegenüber chemischen oder biologischen Alterungsprozessen enthält. 10

8. Verwendung eines Festigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Konservierung und Restaurierung von Papieren, Holz, Textilien, Farben und Tinten sowie zur Fixierung von löslichen Tinten vor einer wässrigen Behandlung. 15

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -

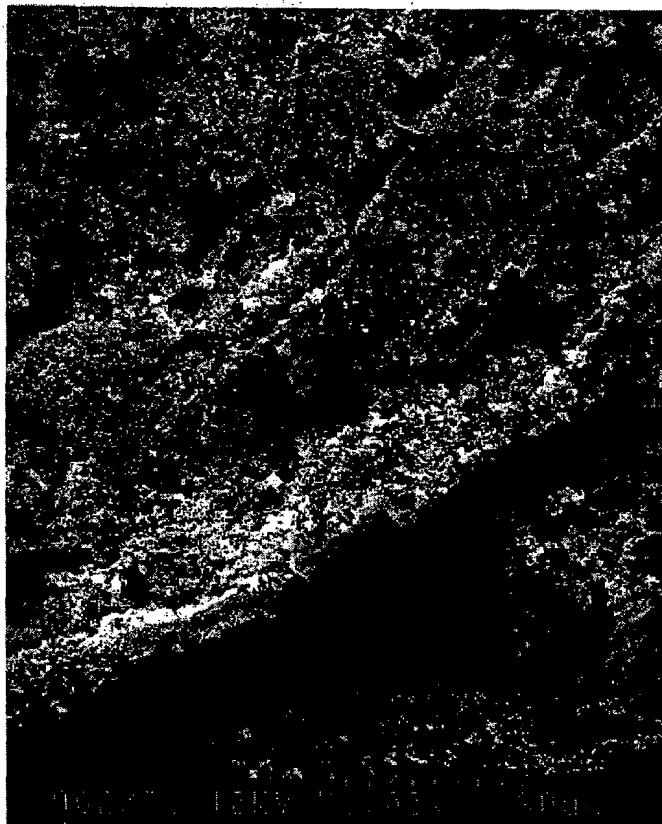


Abb. 1: Papier nach einer Entsäuerung mit METE *ohne Additiv* (Pinselauftrag, ohne Vortrocknung)

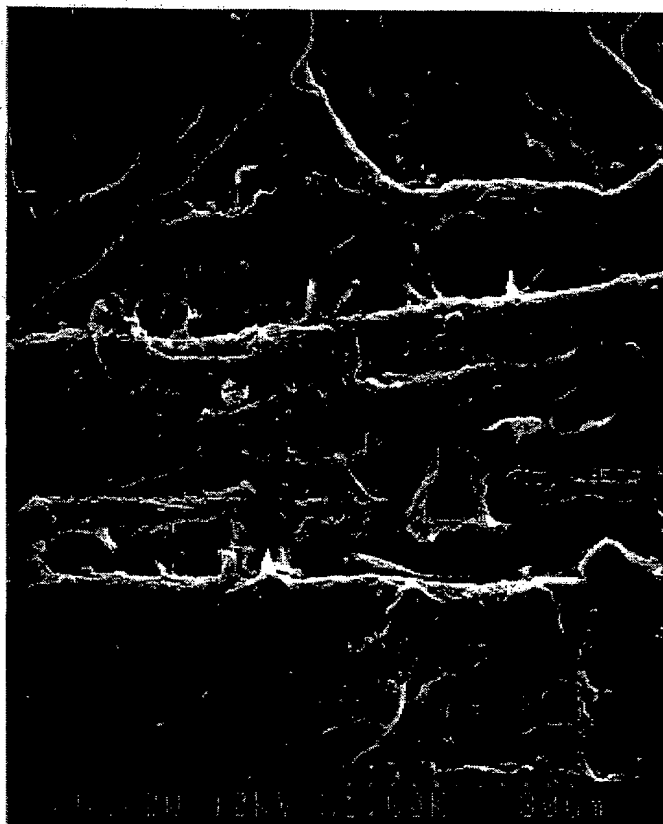


Abb. 2: Papier nach einer Entsäuerung mit METE mit *Additiv* (Pinselauftrag, ohne Vortrocknung)